

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОВЕРХНОСТНЫХ КОЛЕБАНИЯХ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

В.А. Гайслер, И.Г. Неизвестный, М.П. Синьков, А.Б. Талочкин

В спектре комбинационного рассеяния света на оптических фонах в германии обнаружена дополнительная линия, связанная с колебанием, локализованным вблизи поверхности кристалла. Причины возникновения колебания данного типа анализируются на основе ангармонизма оптических колебаний с учетом релаксации приповерхностных атомных слоев.

Настоящая работа посвящена изучению комбинационного рассеяния света (КРС) на оптических фонах в Ge. Целью работы было детальное исследование формы линии КРС вблизи $E_1 + \Delta_1$ резонанса. В эксперименте были использованы образцы собственного Ge. Поверхность образцов подвергалась химико-механической полировке с последующей обработкой в полирующем травителе. Спектры КРС возбуждались линиями Ag^+ и He – Ne-лазеров и регистрировались с помощью спектрометра ДФС-52.

На рис. 1 представлены спектры, полученные при $T = 77\text{ К}$ с использованием различных линий Ar^+ и He-Ne -лазеров. Интенсивности пиков в спектрах приведены к одному значению. При возбуждении спектра He-Ne -лазером с $\lambda = 632\text{ нм}$ контур линии имеет слабую высокочастотную асимметрию, которая обусловлена частотной зависимостью плотности двухфонных состояний¹. Для этой длины волны возбуждения эффективная глубина, с которой регистрируется сигнал КРС, составляет $(2\alpha)^{-1} = 400\text{ \AA}$ (α — коэффициент поглощения). При возбуждении спектра линиями Ar^+ -лазера ($\lambda = 514, 488, 457\text{ нм}$) глубина проникновения света уменьшается до 100 \AA и в спектре проявляется низкочастотная асимметрия, которая при $\lambda = 457\text{ нм}$ отчетливо выражена в виде дополнительного пика, сдвинутого относительно основной фоновой линии Ge на $2,5\text{ см}^{-1}$. Новый пик, показанный на рис. 1 штриховыми линиями, получен вычитанием из общего спектра симметричного контура, отвечающего рассеянию на объемном фоне.

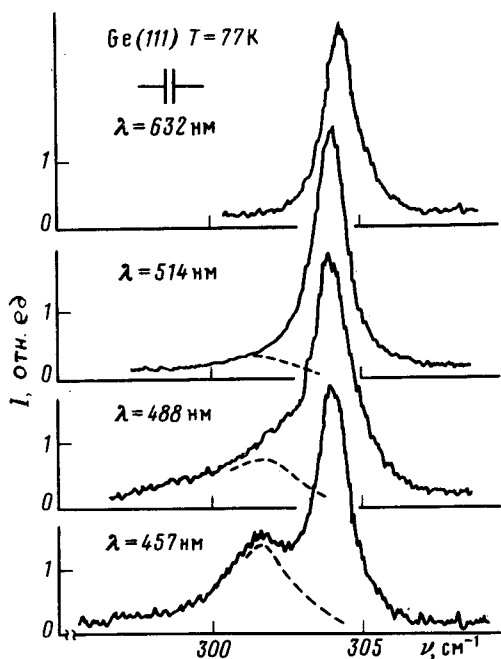


Рис. 1

Рис. 1. Спектры КРС на оптических фонах Ge

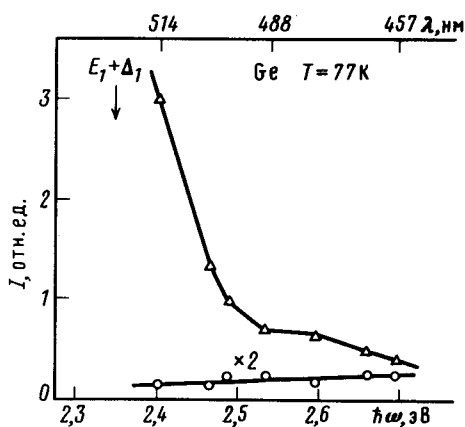


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния на объемных (Δ) и поверхностных (\circ) колебаниях Ge от длины волны возбуждения вблизи $E_1 + \Delta_1$ переходов

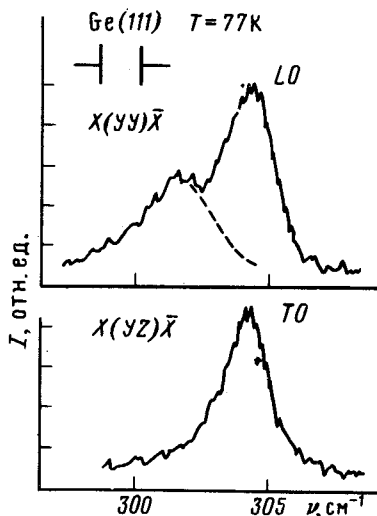


Рис. 3

Эксперименты показали, что состояние поверхности оказывает влияние на полуширину и интенсивность обнаруженного пика (эти параметры могут меняться в 2 — 3 раза). Дополнительный пик не может быть связан с колебаниями естественного окисла, поскольку в колебательном спектре окисла германия отсутствуют частоты вблизи 300 см^{-1} ². Мы считаем, что наблюдаемый пик может быть отнесен к колебаниям, локализованным вблизи поверхности Ge .

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности основной и дополнительной линий спектра КРС Ge от длины волны возбуждения. В отличие от КРС на объемном фоне, сечение рассеяния на поверхностном колебании не испытывает резонансного усиления в области $E_1, E_1 + \Delta_1$ переходов, что и объясняет относительный рост интенсивности дополнительной линии при уменьшении длины волны возбуждения (рис. 1).

Теория влияния дефектов (в частности, таких как поверхность) на колебательные спектры кристаллов была развита в работах Лифшица^{3,4}. В рамках этой теории, основанной на гармоническом приближении, не удается объяснить природу наблюдаемого поверхностного колебания. Учитывая ангармонизм колебаний, в частности то, что время жизни фонона τ конечно, можно сформулировать причины возникновения колебания данного типа следующим образом. По аналогии с анализом явления теплопроводности⁵, где колебания кристалла рассматриваются в виде волновых пакетов, локализованных в пространстве, мы полагаем, что оптические колебания, имеющие конечное время жизни τ и конечную скорость распространения $v(q)$ локализованы в области с характерным размером $l \cong v(q)\tau$, где $v(q)$ — групповая скорость, q — положение центра пакета в пространстве волновых векторов. Локализация колебаний позволяет считать, что наличие дефекта в кристалле приводит к изменению их частоты в области с размером порядка l . Для оптических колебаний Ge, регистрируемых в КРС, $q \cong 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, $v(q) \cong 7 \cdot 10^3 \text{ см/с}$, $\tau \cong 3 \cdot 10^{-11} \text{ с}$, в соответствии с чем $l \cong 20 \text{ \AA} = 4a_0$, где a_0 — постоянная решетки. Таким образом, возможное изменение силовых постоянных вблизи поверхности должно приводить к смещению частоты длинноволнового оптического колебания в области с размером $\sim 20 \text{ \AA}$.

Для выяснения характера возмущения силовых постоянных межатомного взаимодействия вблизи поверхности нами проведены поляризационные измерения спектров КРС, представленные на рис. 3. Из вида тензора КРС для Ge следует, что при рассеянии от поверхности (111) в геометрии $X(Y\bar{Y})\bar{X}$ ($X \parallel (111)$), $Y \parallel (1\bar{1}0)$, $Z \parallel (11\bar{2})$) в спектре проявляется LO -фонон, а в геометрии $X(YZ)\bar{X}$ — TO -фонон⁶. Из рис. 3 видно, что поверхностное колебание (штриховая линия) относится к LO -типу. Это соответствует ослаблению силовых постоянных преимущественно в направлении перпендикулярном поверхности. Данное возмущение может быть связано как с "обрывом" межатомного взаимодействия для первого атомного слоя, так и с релаксацией приповерхностных атомных слоев.

Для разделения вкладов "обрыва" и релаксационного ослабления констант межатомного взаимодействия мы провели расчет частот оптических колебаний в модели одномерной цепочки, состоящей из восьми атомов ($4a_0$). Предполагалось, что цепочка закреплена крайними связями с двумя стенками. Оказалось, что обрыв связи между первым атомом и стенкой приводит к сдвигу частоты оптического колебания на величину 0,15%; это существенно меньше наблюдаемого значения (1%). При анализе влияния релаксации приповерхностных атомных слоев в данной модели мы полагали, что силовые постоянные межатомного взаимодействия ослабляются по закону $(N)^{-2}$ в зависимости от номера связи N . Расчет показал, что частота оптического колебания цепочки изменяется на 1% в результате релаксации, при которой константа связи между первым и вторым атомом ослабляется на 20%, причем наибольшее влияние оказывает ослабление центральных связей цепочки, а ближайшие к поверхности связи слабо влияют на частоту колебаний. Таким образом, проведенный расчет позволяет заключить, что релаксация приповерхностных атомных слоев является наиболее вероятной причиной возникновения наблюдаемого поверхностного колебания.

Исследование спектров от поверхности без естественного окисла, полученной скалыванием германия в жидком гелии, показало, что положение дополнительной линии не отличается от ее положения в спектрах, полученных от реальной поверхности. Это подтверждается анализом влияния окисла в той же одномерной модели со значением частоты колебаний связи германий-кислород, равной 800 см^{-1} ². Расчет показал, что добавление к крайнему атому цепочки атома кислорода сдвигает частоту оптического колебания на 0,2%; эта величина не превышает погрешности эксперимента.

Таким образом, простейшая модель локализации оптического колебания кристалла позволяет объяснить основные особенности обнаруженного поверхностного колебания.

В заключение авторы выражают благодарность И.Г.Ланг и А.В.Субашиеву за обсуждение вопросов, связанных с локализацией оптических колебаний кристалла.

Литература

1. Cowley R.A. Jour. Phys. (Paris), 1965, 26, 659.
2. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов под ред. А.Г.Власова, В.А.Флоринской, Л.: Химия, 1972.
3. Лифшиц И.М. ЖЭТФ, 1947, 17, 1017.
4. Лифшиц И.М. ЖЭТФ, 1948, 18, 1012.
5. Гуревич В.Л. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980.
6. Рассеяние света в твердых телах под ред. Кардоны М., Гюнтеродта Г. М.: Мир, в. 3, 1985.

Институт физики полупроводников
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
23 февраля 1987 г.